

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002283798

AN - 1996-313027 [34]

AP - JP19940300102 19941110

CPY - TOKQ

DC - A89 G07 P84

FS - CPI;GMPI

IC - G03F7/00 ; G03F7/028 ; G03F7/11

MC - A12-L02B1 A12-W07B G05-A01 G06-D05 G06-F03D

PA - (TOKQ) TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

PN - JP8137096 A 19960531 DW199632 G03F7/00 006pp

PR - JP19940300102 19941110

XA - C1996-099791

XIC - G03F-007/00 ; G03F-007/028 ; G03F-007/11

XP - N1996-263196

AB - J08137096 A photosensitive planographic printing plate comprises a photosensitive layer and an O₂-blocking layer sequentially laminated on a supporting member. The plate contains a cpd. in which peak of absorption spectrum of the O₂-blocking layer is within 400-700 nm. The cpd. having the peak of the absorption spectrum of within the range of 400-700 nm is basic dye and thickness of the O₂-blocking layer is within the range of 0.1-10 mm. the photosensitive layer contains one kind of photopolymerisation initiator of triazine cpd., titancene cpd. and acridine cpd..

- USE - Used for planographic printing.

- ADVANTAGE - High sensitivity and high resolution. The plate is easily handled and shows reduced deterioration even if it is kept for along time.

- (Dwg.0/0)

IW - PHOTSENSITISER PLANOGRAPHIC PRINT PLATE HIGH SENSITIVE RESOLUTION
PHOTSENSITISER LAYER CONTAIN BASIC DYE SPECIFIED ABSORB PEAK
PHOTOPOLYMERISE INITIATE OXYGEN@ BLOCK LAYER

IKW - PHOTSENSITISER PLANOGRAPHIC PRINT PLATE HIGH SENSITIVE RESOLUTION
PHOTSENSITISER LAYER CONTAIN BASIC DYE SPECIFIED ABSORB PEAK
PHOTOPOLYMERISE INITIATE OXYGEN@ BLOCK LAYER

NC - 001

OPD - 1994-11-10

ORD - 1996-05-31

PAW - (TOKQ) TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

TI - Photosensitive planographic printing plate with high sensitivity and resolution - has photosensitive layer contg. basic dye with specified absorption peak and photopolymerisation initiator, and oxygen@-blocking layer

A01 - [001] 018 ; P0000 ; L9999 L2506-R ;

- [002] 018 ; ND01 ; K9416 ; Q9999 Q8800 Q8775 ; Q9999 Q7818-R ;
N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ;

- [003] 018 ; Q9999 Q8673-R Q8606 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; B9999
B5447 B5414 B5403 B5276 ;

- [004] 018 ; D01 D23 D22 D45 F19 D76 ; C999 C077 C000 ; C999 C340 ;

- [005] 018 ; D01 D62 D61 Ti 4B Tr D68 ; C999 C077 C000 ; C999 C340 ;

- [006] 018 ; D01 D07 D25 D22 D79 D41 N- 5A ; C999 C077 C000 ; C999
C340 ;

A02 - [001] 018 ; P0000 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ;

- [002] 018 ; ND01 ; K9416 ; Q9999 Q8800 Q8775 ; Q9999 Q7818-R ;
N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ;
- [003] 018 ; Q9999 Q8673-R Q8606 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; B9999
B5447 B5414 B5403 B5276 ;
- [004] 018 ; D01 D23 D22 D45 F19 D76 ; A999 A179 A157 ; A999 A771 ;
- [005] 018 ; D01 D62 D61 Ti 4B Tr D68 ; A999 A179 A157 ; A999 A771 ;
- [006] 018 ; D01 D07 D25 D22 D79 D41 N- 5A ; A999 A179 A157 ; A999
A771 ;

A03 - [001] 018 ; P1707 P1694 D01 ;

- [002] 018 ; ND01 ; K9416 ; Q9999 Q8800 Q8775 ; Q9999 Q7818-R ;
N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ;
- [003] 018 ; Q9999 Q6780 ; K9712 K9676 ; B9999 B5243-R B4740 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-137096

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 3			
7/028				
7/11	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-300102

(22) 出願日 平成6年(1994)11月10日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 岩井 武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 奥井 俊樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【構成】 支持体上に感光層、酸素遮断膜を順次積層してなる感光性平版印刷版において、前記酸素遮断膜の吸収スペクトルのピークが400～700nmの範囲にある化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【効果】 本発明の感光性平版印刷版は超高感度、高解像度であるとともに取扱いや管理が容易で、かつ長期保存した場合にも変質が少ない感光性平版印刷版である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に感光層、酸素遮断膜を順次積層してなる感光性平版印刷版において、前記酸素遮断膜の吸収スペクトルのピークが400～700nmの範囲にある化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項2】吸収スペクトルのピークが400～700nmの範囲にある化合物が塩基性染料であることを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項3】酸素遮断膜の厚さが0.1～10μmの範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性平版印刷版。

【請求項4】感光層がトリアジン化合物、チタノセン化合物、およびアクリジン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版。

【請求項5】塩基性染料がC. I. Basic Green 6であることを特徴とする請求項2に記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感光性平版印刷版、特に高感度、高解像度を有し、長期保存性に優れた可視レーザー光で製版可能な感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりオフセット用の感光性平版印刷版として支持体上に感光層、酸素遮断膜が順次積層した感光性平版印刷版が広く用いられてきた。ところが、近年、電子デバイスの発達により、印刷分野でも原稿や画像データの入力、編集、校正から製版までをコンピュータで一括管理することができるようになり製版速度が高速化した。かかる高速製版にはその露光域の広さからレーザー露光が好適であり、特に波長488nmのアルゴンレーザーがよい。前記レーザー露光を行うには感光性平版印刷版の感光波長域を広げることが肝要であり、そのための感光性平版印刷版が、例えば米国特許第3,106,466号明細書等で提案された。しかしながら、前記感光性平版印刷版は感光波長域が十分でなく、レーザー露光法の特徴を生かすことができなかった。そのため感光層にS-トリアジン化合物からなる増感剤を含有させ、感光波長域を近紫外から可視光領域に広げた感光性平版印刷版が特開昭60-239736号公報として提案された。前記感光性平版印刷版は高感度ではあるが、露光、現像後のパターン部の識別性が悪く、未露光部の現像残渣やパターン部のカケ、ハガレの検査に時間が掛かり作業性が低下するといった問題点があった。前記パターン部の識別を改善するため酸素遮断膜中に透明な無機粒子を含有させる方法が特開平5-72739号公報として提案されたが、含有物が無機粒子であるところから感度が低下し、高速製版に必要な高感度の保持が

困難であるといった欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、酸素遮断膜中に特定の吸収スペクトルを有する有機化合物を配合することで、高感度、高解像力を維持するとともに、取扱が容易で、長期保存が可能な感光性平版印刷版が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0004】本発明は、超高感度で解像度が高く、しかも取扱が容易で長期保存性にも優れた感光性平版印刷版を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、支持体上に感光層、酸素遮断膜が順次積層してなる感光性平版印刷版において、前記酸素遮断膜の吸収スペクトルのピークが400～700nmの範囲にある化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版に係る。

【0006】本発明の感光性平版印刷版は、支持体に感光層および酸素遮断膜がこの順序で積層されているが、前記支持体としては、紙、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレート等のプラスチックや、鉄、アルミニウムなどの金属材料が好適に用いられ、特に砂目立て処理、陽極酸化処理および必要によって封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板が最適である。

【0007】また、感光層は高分子バインダー、モノマー、および光重合開始剤を主成分とする感光性樹脂組成物、あるいは前記樹脂組成物を溶剤に溶解した組成物を塗布、乾燥して形成される。高分子バインダー成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、(o-, m-, または p-) ヒドロキシスチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のモノマーを共重合させたものが好適である。アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を有するモノマーを共重合成分中に5～40重量%程度含有させるとアルカリ水溶液で現像可能となり

好ましい。

【0008】上記高分子バインダーは感光性樹脂固形分中10～60重量%の量で配合される。前記配合量が10重量%未満では塗膜性が悪く、また60重量%を超えると耐刷性が低下する。

【0009】モノマー成分としては、上記高分子バインダーの合成の際に使用するモノマーが使用できるが、この他にエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ジペンタエリトリールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリール

ヘキサアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサメタクリレート等の多官能モノマーも好適に使用できる。

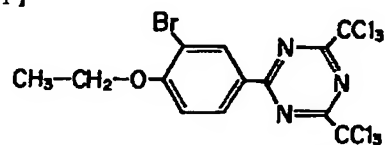
【0010】モノマー成分は、感光性樹脂固形分中15～70重量%配合されることが好ましく、配合割合が15重量%未満では光硬化不良を起こし十分な耐刷性、耐薬品性を得ることが困難となり、また70重量%を超えると塗膜性が悪くなる。

【0011】感光性樹脂組成物に配合される光重合開始剤としてはトリアジン化合物、チタノセン化合物、およびアクリジン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好適に使用される。

【0012】上記トリアジン化合物としては下記化1～6の化合物が特に有利に使用される。

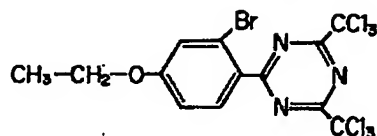
【0013】

【化 1】



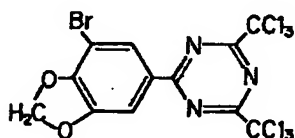
【0014】

【化 2】



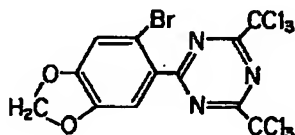
【0015】

【化 3】



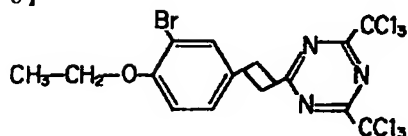
【0016】

【化 4】



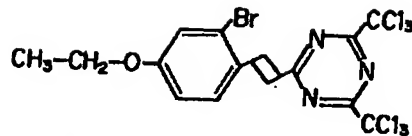
【0017】

【化 5】



【0018】

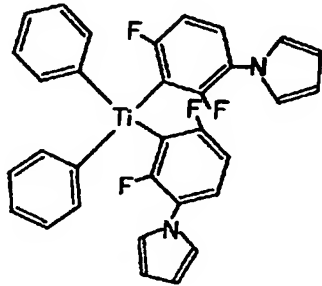
【化 6】



【0019】また、チタノセン化合物としては下記化7の化合物が有利に使用される。

【0020】

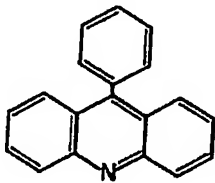
【化 7】



【0021】さらに、アクリジン化合物として下記化8~11の化合物が有利に使用される。

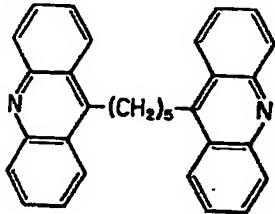
【0022】

【化 8】



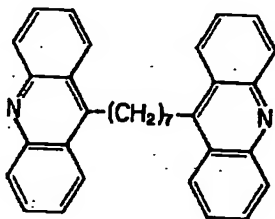
【0023】

【化 9】



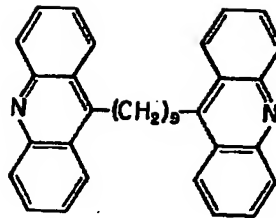
【0024】

【化 10】



【0025】

【化 11】



10

【0026】上記光重合開始剤にさらに必要に応じてベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、tert-ブチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル誘導体、2-クロロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノンなどのアセトフェノン誘導体、2, 4, 6-(トリクロロメチル)トリアジン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス(9-アクリジニル)プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オンなどから選ばれた少なくとも一種を添加することもできる。

【0027】光重合開始剤は感光性樹脂固形分中に1~30重量%含有されるのが好ましく、含有量が1重量%未満では光硬化不良を起こし十分な耐刷性、耐薬品性を得ることが困難になり、また30重量%を超えると耐刷性が悪くなる。

【0028】感光層の形成は、上記各成分に必要なに応じて溶剤、分散助剤、消泡剤等を加えてよく分散、混練したのちホイラー、ロールコーター、リバースコーター、静電塗装機、スピンコーター、バーコーター等を用いて、支持体上に乾燥後の重量が0.5~10g/cm²となるように塗布して行われる。

【0029】上記酸素遮断膜を形成する材料としては酸

素遮断効果が高く、しかも水、アルカリ水溶液に可溶なポリビニルアルコール、水溶性ナイロン等の線状有機高分子重合体が好適に用いられる。これらの線状有機高分子重合体に400~700nmの範囲に吸収スペクトルのピークを有する化合物（以下可視光吸収化合物という）を添加した組成物を感光層の上に塗布して酸素遮断膜が形成される。このように酸素遮断膜は可視光吸収化合物を含有するところから露光波長以外の波長の光は遮断され、かつ露光時における光の散乱が未然に防止でき、高解像度を達成するとともに、可視光による劣化が少なく長期保存が保てる。前記可視光吸収化合物としては、各種顔料、染料の中から選ばれ、例えばC. I. Basic Blue 1, 3, 5, 7, 9, 19, 21, 22, 24, 25, 26, 28, 29, 40, 41, 44, 45, 47, 54, 58, 59, 60, 64, 68, C. I. Basic Green 1, 4, 6, C. I. Pigment Blue 1, 2, 3, 15, 16, 17, 22, 25, C. I. Pigment Green 1, 2, 7, 8, 10, 12等を挙げるができる。特にC. I. Basic Green 6等の塩基性染料を使用した場合、高温多湿の環境に感光性平版印刷版を放置しても酸素遮断膜が変質することがなく好ましい。前記可視光吸収化合物は染料等有色化合物であるところからこの可視光吸収化合物を含有する感光層等は塗布ムラが容易に識別でき感度不良を未然に発見することができるので製版作業を効率良く行える。この可視光吸収化合物は線状有機高分子重合体100重量部に対し0.1~40重量部の範囲で添加される。前記添加量が0.1重量部未満では解像度、長期保存性が低下し、また40重量部を超えると酸素遮断効果が低下する。

【0030】酸素遮断膜の形成は、線状有機高分子重合

メチルメタクリレート／アクリル酸／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート＝50／20／20／10（重量比）からなる高分子バインダー

ポリエチレングリコールジアクリレート（重量平均分子量約1500）

10重量部

化1の構造式を有するトリアジン化合物

3重量部

化7の構造式を有するチタノセン化合物

10重量部

化8の構造式を有するアグリジン化合物

3重量部

メチルヒドロキノン（重合禁止剤）

0.05重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

100重量部

3-メチル-3-メトキシエチルアセテート

50重量部

【0036】その後、感光層上にポリビニルアルコール20%水溶液（ケン化度80モル%、重合度500）100重量部中にC. I. Basic Green 6を1重量部添加した組成物をバーコーターを用いて乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布、乾燥し、感光性平版印刷版を製造した。得られた感光性平版印刷版に0.8mJ/cm²のアルゴンイオンレーザーを照射し画像露

体に可視光吸収化合物を配合し、それを水、アルコールなどの有機溶剤に溶解したのちバーコーター、ホイラー等で塗布することにより行われる。酸素遮断膜の厚さは乾燥膜厚が0.1~10μmの範囲で選ばれ、厚さが0.1μm未満では酸素遮断効果がなく、また10μmを超えると感光性が阻害される。

【0031】なお、この酸素遮断膜は露光波長の可視光を少なくとも70%以上透過することが好ましく、70%未満では露光不良を起こしたり露光時間が長くなるため好ましくない。

【0032】本発明の感光性平版印刷版はアルゴンレーザー光等の可視レーザーにより直接露光されるが、その際のレーザーのエネルギー量は0.03~5mJ/cm²が良い。前記アルゴンレーザー光に露光後、現像液を用いて浸漬法、スプレー法等により現像される。現像液としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウム等の有機系のものや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液が使用される。前記現像後、感光性平版印刷版は乾燥され、さらに必要に応じて後露光したのち、印刷版として完成される。

【0033】

【実施例】次に本発明を具体例を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】実施例1

予め陽極酸化処理、封孔処理が施された0.3mm厚のアルミニウム板上に以下の組成物をよくかきまぜ、ホイラーを用いて乾燥後の重量が3g/cm²となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ、支持体上に感光層を設けた。

【0035】

光して印刷版を完成した。露光後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液を用いて25℃で2分間浸漬し印刷パターンを得た。得られたパターンは現像液による膜減りはなく、またパターン輪郭部の太り現象もなく良好なものであった。ガム引き後、印刷機にかけて印刷したところ良好な印刷物が約20万枚得られた。

【0037】また、製造した感光性平版印刷版を室温に

て6か月間放置した後、同様にして印刷版を得たがパターン、耐刷枚数は放置前に実施したものと全く変わらな
い優れたものであった。

【0038】さらに、製造した感光性平版印刷版を湿度90%、温度35℃の恒温室内に3か月間保存して使用したが保存前に実施したものと同様に優れたものであった。

【0039】実施例2

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6の代わりにC. I. Pigment Blue 15を1重量部添加した外は実施例1と同様にして印刷版を製造した。ガム引き後、印刷機にかけて印刷したところ良好な印刷物が約18万枚得られた。

【0040】実施例3

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6を0.3重量部添加した外は実施例1と同様にして印刷版を製造した。ガム引き後、印刷機にかけて印刷したところ良好な印刷物が約18万枚得られた。

【0041】実施例4

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6を35重量部添加した外は実施例1と同様にして印刷版を製造した。ガム引き後、印刷機にかけて印刷したところ良好な印刷物が約17万枚得られた。

【0042】比較例1

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6を添加せず、実施例1と同様にして印刷版を製造した。得られたパターンの一部に、輪郭部の太り現象が見られた。ガム引き後、印刷機にかけて印刷したところフリンジのばやけた印刷物であった。

【0043】また、製造した感光性平版印刷版を室温にて6か月間放置した後、実施例1と同様にして印刷版を製造したがパターン以外の部分に感光性樹脂が付着しており修正が必要であった。印刷機にかけて印刷したところ10万枚印刷したところで印刷部以外にヨゴレが発生してしまった。

【0044】さらに、製造した感光性平版印刷版を湿度90%、温度35℃の恒温室内に3か月間保存した後、取り出して観察したところ、感光性平版印刷版の一部に変色した部分が現れており、これを、実施例1と同様にして印刷版を製造した。前記変色した部分はパターンが形成されておらず、印刷に適さなかった。

【0045】比較例2

実施例1の酸素遮断膜の形成の際、C. I. Basic Green 6の代わりにC. I. Basic Red 18を1重量部添加した他は以下実施例1と同様に製版作業を行ったが、露光が十分でなくパターンが溶出してしまった。

【0046】比較例3

実施例1の酸素遮断膜形成の際、C. I. Basic Green 6の代わりに二酸化珪素粒子（平均粒径10μm）を1重量部添加した他は以下実施例1と同様に製版作業を行った。得られた印刷版はパターン部にかなりの膜減りがみられ、これを印刷機にかけて印刷を行ったところ、8千枚印刷したところで、版のパターン部に欠けが現れてしまった。

【0047】

【発明の効果】本発明の感光性平版印刷版は超高感度、高解像度であるとともに取扱いや管理が容易で、かつ長期保存した場合にも変質が少ない感光性平版印刷版である。